

ЖАРОСТОЙКИЕ СТАЛИ ДЛЯ РАБОТЫ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 1300°С

М.М. Ямшинский, В.С. Назаренко, Верес И.А.

Руководитель: доцент, к.т.н. Г.Е. Федоров

Национальный технический университет Украины „КПИ”, Киев

yamshinskiy@mail.ru

Современные жаростойкие сплавы, которые используют для изготовления литых деталей топливосжигающих систем тепловых электростанций, оборудования металлургических, химических и машиностроительных предприятий, имеют существенные недостатки: содержат в своем составе дорогие и дефицитные элементы (никель, кобальт, молибден и др.), малотехнологичны как литейный материал и далеко не всегда отвечают предъявляемым к ним требованиям относительно механических и эксплуатационных характеристик.

С учетом технологических, эксплуатационных и экономических аспектов, жаростойкие сплавы, как показывает практика их использования, должны иметь высокие температуры плавления, удовлетворительные литейные свойства и быть недорогими и недефицитными.

Ферритные стали, содержащие значительное количество легирующих элементов (прежде всего хрома, алюминия, кремния и др.), имеют крупнозернистую структуру, которую нельзя изменить никакими режимами термической обработки. Улучшить структуру, а вместе с ней и свойства таких сталей можно только дополнительной обработкой их, например, карбидо- или нитридообразующими элементами, микролегированием и модифицированием, а также элементами, способствующими дисперсионному твердению металла в форме. Измельчения первичного зерна можно добиться и технологическими приемами.

Среди химических элементов, способствующих измельчению первичного зерна наиболее перспективные сильные карбидообразующие элементы (Ti, Nb, Zr), а из технологических приемов – наиболее эффективными могут быть определение последовательности ввода в расплав легирующих элементов и установление для каждой марки стали температурных режимов плавки, разливки и охлаждения металла в форме.

Изучено влияние концентрации Cr и Al на окалиностойкость среднеуглеродистых (0,25...0,45% C) сталей как лучшего литейного материала. Окалиностойкость определяли при 1200... 1300°С в атмосфере продуктов сгорания различных видов топлива, CO₂ и перегретого водяного пара в течение 100...500 ч.

Исследованиями кинетики окисления установлено, что при увеличении содержания Al в стали до 3% скорость окисления резко снижается. Также сокращается время „инкубационного” периода окисления, которое составляет 2,5 ч – для стали без Al, 1,5 ч – для стали с 1 % Al и 0,4 ч – для стали с 3%, при содержании в металле 30% хрома.

Стабильная оксидная пленка образуется в таких окалинах:

1 – Cr_2O_3 с внутренними оксидными частицами Al_2O_3 при высоком содержании Cr и низком содержании Al (до 1,5%);

2 – шпинели $(\text{Al}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ с частицами оксидов Fe и Cr (Fe_2O_3 , FeO, Cr_2O_3 и их растворы) при высоком содержании Cr (> 20%) и 1,5...2,5% Al;

3 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при высоких содержаниях и Cr (> 25%) и Al (> 2,5%).

Таким образом, основное значение в окислительном процессе играет соотношение Cr и Al. Скорости окисления снижаются при переходе от пленок I типа к типу II и дальше к III. Стали, создающие при окислении защитный слой на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, имеют большую окалиностойкость и могут применяться до 1250... 1300°C.

С увеличением содержания углерода в хромистых и Cr-Al-сталях их жаростойкость снижается из-за уменьшения концентрации Cr в феррите, сокращения притока ионов Cr к окисляющейся поверхности, и, как следствие, к ослаблению защитных свойств оксидной пленки. С другой стороны, среднеуглеродистые Cr-Al-стали имеют хорошие литейные и механические свойства, а значит, их можно применять для изготовления литых деталей. Влияние же углерода на жаростойкость стали можно нейтрализовать введением в ее состав карбидообразующих элементов. Анализ термодинамических свойств химических элементов показывает, что для этих целей наиболее перспективен Ti, так как он образует прочный и достаточно тугоплавкий карбид TiC.

Исследовано влияние 0,13...0,73% C и 0,09...0,65% Ti на жаростойкость Cr-Al-стали с 25,6...30,4% Cr и 1,2...3,2% Al при 1200...1300°C.

Установлено, что с увеличением содержания углерода жаростойкость стали снижается, и чем выше концентрация углерода, тем резче ее снижение. Ввод оптимального количества титана улучшает жаростойкость, так как освобождается часть Cr, ранее связанного в карбиды, и создаются оксиды с участием титана, создавая пленку с хорошими защитными свойствами. Кроме того, легирование стали титана снижает диффузионную подвижность ионов Fe в феррите, обуславливая снижение его количества в оксидах, что подтверждено результатами микрохимического анализа оксидных слоев. При 0,25% Ti в стали присутствует 0,5...0,6% его оксидов, а содержание оксидов Fe, по сравнению с окалиной на исходном металле без титана, снижается с 2,35...2,60 до 1,60...1,75%. Установлено, что оптимальное содержание титана, обеспечивающее максимальную жаростойкость сталей, зависит от концентрации углерода и определяется из соотношения $\% \text{Ti} = (1,3...1,5)\% \text{C}$. При большем содержании титана его присутствие в оксидных слоях увеличивается и жаростойкость стали снижается.

При увеличении содержания Al до 2,5...3,0% жидкотекучесть хромистых сталей уменьшается, что вызвано образованием оксидов, пленок и нитридов, которые повышают вязкость сталей. Имея неограниченную растворимость в феррите, Cr снижает свободную линейную усадку. Например, при увеличении содержания Cr с 21,5 до 32,0% линейная усадка стали с 1% Al снижается с 2,50 до 1,65%, что обусловлено полной ферритизацией структуры при небольших (~ 1%) содержаниях Al. При этом коэффициент

линейного расширения снижается в 1,5 раза, что приводит к уменьшению усадки в твердом состоянии и сокращению общей усадки, что повышает трещиностойкость стали.

При вводе до 0,4% Ti жидкотекучесть стали улучшается за счет дробления карбидного каркаса в твердожидком состоянии из-за образования мелких карбонитридов Ti вместо крупных карбидов Cr. С ростом содержания углерода жидкотекучесть Cr-Al-сталей увеличивается, достигая максимума при 0,45% C. Линейная усадка сталей с < 0,4% Ti возрастает, причем у сталей с 0,73% C перегиб кривой зависимости линейной усадки от концентрации Ti наблюдается при 0,2% Ti, а в стали с 0,13% C – при 0,4% Ti, что связано с термодинамикой карбидных превращений при температурах кристаллизации.

Технологические и эксплуатационные свойства Cr-Al-сталей улучшаются после введения в них микролегирующих и модифицирующих присадок. Изучено влияние РЗМ и установлено, что при вводе 0,20...0,25% РЗМ по расчету (при остаточном содержании ~ 0,1%) все технологические свойства стали улучшаются. Так, жидкотекучесть повышается на 20...25%, трещиностойкость – на 35...40%, линейная усадка снижается до 1,9...2,1%, временное сопротивление разрыву и термостойкость увеличиваются на 10...12%. Присадка РЗМ в оптимальном количестве практически не влияет на окалиностойкость исследованных сталей. Однако при незначительном межзеренном окислении на границе раздела „металл-оксид” РЗМ улучшают сцепление защитного оксидного слоя с металлом и предохраняют его от скалывания в условиях частых теплосмен. При вводе большего количества РЗМ свойства стали снижаются.

В результате исследования и анализа их результатов создан ряд среднеуглеродистых Cr-Al-сталей, экономнолегированных Ti, микролегированных и модифицированных 0,05...0,25% ЩЗМ и РЗМ.

Разработаны техпроцессы выплавки сталей в индукционных и дуговых электропечах с основной футеровкой при использовании недорогих и недефицитных шихтовых материалов и ферросплавов. Отливки из Cr-Al-сталей можно изготавливать любым способом. Производство и применение литых деталей из Cr-Al сталей перспективно и экономически выгодно.